



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2001332307 A**(43) Date of publication of application: **30.11.01**

(51) Int. Cl.

**H01M 10/40**  
**C08F214/18**  
**C08F214/22**  
**C08F214/28**  
**C08J 5/18**  
**C08L 27/12**  
**C08L 27/16**  
**C08L 27/20**  
**H01G 9/02**  
**H01M 2/16**

(21) Application number: **2001070134**(22) Date of filing: **13.03.01**(30) Priority: **15.03.00 JP 2000071993**(71) Applicant: **TEIJIN LTD**

(72) Inventor: **NISHIKAWA SATOSHI**  
**OMICHI TAKAHIRO**  
**HONMOTO HIROYUKI**

(54) **ELECTROLYTE-BEARING POLYMER FILM,  
 SEPARATOR FOR CELL, SECONDARY CELL  
 USING THEM AND METHOD OF FABRICATING  
 IT**

(57) Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide an electrolyte-bearing polymer film or the like which can hold a large amount of electrolyte, exhibits practically high ion conductivity and does not impair mechanical characteristics.

**SOLUTION:** The electrolyte-bearing polymer film is composed of a terpolymer of vinylidene fluoride, hexafluoropropylene and chlorotrifluoroethylene and has the capacity of bearing the electrolyte of 100-500 parts by weight per 100 parts by weight of the terpolymer. The polymer film has excellent heat resistance (electrolyte-holding ability at high temperature) and mechanical characteristics and is suitable for use in a lithium ion secondary cell of great safety or the like.

COPYRIGHT: (C)2001,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2001-332307  
(P2001-332307A)

(43) 公開日 平成13年11月30日 (2001. 11. 30)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
H 0 1 M 10/40		H 0 1 M 10/40	B
C 0 8 F 214/18		C 0 8 F 214/18	
214/22		214/22	
214/28		214/28	
C 0 8 J 5/18	CEW	C 0 8 J 5/18	CEW

審査請求 未請求 請求項の数18 O L (全 11 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-70134(P2001-70134)  
(22) 出願日 平成13年3月13日 (2001. 3. 13)  
(31) 優先権主張番号 特願2000-71993(P2000-71993)  
(32) 優先日 平成12年3月15日 (2000. 3. 15)  
(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000003001  
帝人株式会社  
大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号  
(72) 発明者 西川 聡  
山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式  
会社岩国研究センター内  
(72) 発明者 大道 高弘  
山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式  
会社岩国研究センター内  
(72) 発明者 本元 博行  
山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式  
会社岩国研究センター内  
(74) 代理人 100077263  
弁理士 前田 純博

(54) 【発明の名称】 電解液担持ポリマー膜、電池用セパレータ、それらを用いた二次電池及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 多量の電解液を保持でき、実用的に十分な高いイオン伝導度を示し、しかも機械特性を損なわない、電解液担持ポリマー膜などを提供する。

【解決手段】 弗化ビニリデン、ヘキサフロロプロピレンとクロロトリフロロエチレンとの三元共重合体からなり、電解液の担持能が該共重合体100重量部に対し100～500重量部である、電解液担持ポリマー膜。本発明の電解液担持ポリマー膜は、優れた耐熱性(高温時電解液保持性)と機械特性を有し、安全性の高いリチウムイオン二次電池などに適用できる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 弗化ビニリデン(VdF)とヘキサフロプロピレン(HFP)とクロロトリフロロエチレン(CTFE)との三元共重合体を含むポリマーマトリックスに、該共重合体100重量部に対し100～500重量部の非水系電解液が担持されてなる電解液担持ポリマー膜。

【請求項2】 該共重合体の共重合組成が

VdF/HFP(a)/CTFE(b)

(a)=2～8重量%

(b)=1～6重量%

であることを特徴とする請求項1記載のポリマー膜。

【請求項3】 該ポリマー膜が、その内部に多孔質補強部材を有することを特徴とする請求項1または2記載のポリマー膜。

【請求項4】 該補強部材が、厚さ10～50 $\mu$ m、突刺強度3g/ $\mu$ m以上、透気度(JIS P8117)が10sec/100cc $\cdot$ in<sup>2</sup>以下の不織布状薄膜であることを特徴とする請求項3記載のポリマー膜。

【請求項5】 該補強部材が、透気度(JIS P8117)が200～500sec/100cc $\cdot$ in<sup>2</sup>のポリオレフィン製微多孔膜であることを特徴とする請求項3記載のポリマー膜。

【請求項6】 弗化ビニリデン(VdF)とヘキサフロプロピレン(HFP)とクロロトリフロロエチレン(CTFE)との三元共重合体からなり、非水系電解液の担持能が該共重合体100重量部に対し100～500重量部であることを特徴とする電池用セパレータ。

【請求項7】 該共重合体の共重合組成が

VdF/HFP(a)/CTFE(b)

(a)=2～8重量%

(b)=1～6重量%

であることを特徴とする請求項6記載のセパレータ。

【請求項8】 該セパレータが、その内部に多孔質補強部材を有することを特徴とする請求項6または7記載のセパレータ。

【請求項9】 該補強部材が、厚さ10～50 $\mu$ m、突刺強度3g/ $\mu$ m以上、透気度(JIS P8117)が10sec/100cc $\cdot$ in<sup>2</sup>以下の不織布状薄膜であることを特徴とする請求項8記載のセパレータ。

【請求項10】 該補強部材が、透気度(JIS P8117)が200～500sec/100cc $\cdot$ in<sup>2</sup>のポリオレフィン製微多孔膜であることを特徴とする請求項8記載のセパレータ。

【請求項11】 リチウムイオンを吸蔵放出する正極材料を有してなる正極と、リチウムを主体とする金属またはリチウムイオンを吸蔵放出する炭素質負極材料を有してなる負極とが、弗化ビニリデン(VdF)とヘキサフロプロピレン(HFP)とクロロトリフロロエチレン(CTFE)との三元共重合体を含むポリマーマトリックスに、該共重合体100重量部に対し100～500重量部の非水系

電解液を担持した電解液担持ポリマー膜を介して接合された非水系二次電池。

【請求項12】 該共重合体の共重合組成が

VdF/HFP(a)/CTFE(b)

(a)=2～8重量%

(b)=1～6重量%

であることを特徴とする請求項10記載の二次電池。

【請求項13】 該ポリマー膜が、その内部に、厚さ10～50 $\mu$ m、突刺強度3g/ $\mu$ m以上、透気度(JIS P8117)が10sec/100cc $\cdot$ in<sup>2</sup>以下の不織布状薄膜からなる多孔質補強部材を有することを特徴とする請求項11または12記載の二次電池。

【請求項14】 該ポリマー膜が、その内部に、透気度(JIS P8117)が200～500sec/100cc $\cdot$ in<sup>2</sup>のポリオレフィン製微多孔膜からなる多孔質補強部材を有することを特徴とする請求項11または12記載の二次電池。

【請求項15】 該正極および負極の少なくとも一方がVdFとHFPとCTFEとの三元共重合体により電極活物質が結着されたものであることを特徴とする請求項11～14のいずれかに記載の二次電池。

【請求項16】 アルミラミネートフィルムを外装として用いることを特徴とする請求項11～15のいずれかに記載の二次電池。

【請求項17】 正極、セパレータおよび負極をこの順に配置した電池エレメントを成型し、

1) 該エレメントをアルミラミネートフィルム容器に挿入後、非水系電解液を注入して封じるか、または

2) 該エレメントに非水系電解液を含浸後、アルミラミネートフィルム容器に封じる

ことを特徴とするアルミラミネートフィルムを外装に用いた非水系二次電池の製造方法。

【請求項18】 該セパレータとして、請求項6～10のいずれかに記載のセパレータを用いることを特徴とする請求項17記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、リチウムおよびリチウムイオン二次電池等の非水系二次電池や電気二重層コンデンサー等の電気化学素子に適用可能な電解液担持ポリマー膜、これに適用可能なセパレータ、およびそれを用いた非水系二次電池に関するものである。特にアルミラミネートフィルムを外装とする非水系二次電池の製造法に関する。

【0002】

【従来の技術】 リチウムのドーブ・脱ドーブによって起電力を得る非水系二次電池は高エネルギー密度を有するという特徴から、近年の携帯電子機器の普及に伴い、幅広く活用されている。これら携帯電子機器は小型化、軽量化、薄型化が要求されており、これに用いられる非水

系二次電池においても同様の要求がある。このような背景から、非水系二次電池においても、電池形状の自由度、製造コスト削減の観点から、電池の外装の金属缶からアルミラミネートフィルムへの変更が試みられており、最近このアルミラミネートフィルム外装非水系二次電池は実用化されていて、特に薄型への要求がある携帯電話やPDAが主要な用途となっている。

【0003】アルミラミネートフィルム外装と金属缶外装における製造工程上の最も大きな違いは電極とセパレータの接着(接合)の必要性である。金属缶外装では、電極とセパレータに強固な接着性がなくても、缶圧により電極とセパレータを接着することができるので、容易に良好な電極・セパレータ界面を形成することができる。それに対し、アルミラミネートフィルム外装の場合は、外装が軟らかく缶圧のような効果は期待できないため、電極とセパレータとの電気的接合を維持するため、両者を接着させる必要性が生じる。

【0004】また、アルミラミネートフィルムを外装として用いた場合は、液漏れの危険性も高くなるため、セパレータとしては、電解液保持性の良好なものが必要とされる。

【0005】このような背景のもと、電解液の保持性と電極との接着性とを両立させるため、ポリ弗化ビニリデン(PVdF)等のポリマーをゲル電解質として併用する技術が種々検討されている。例えば、米国特許第5,470,357号明細書には、可塑剤とともに製膜したPVdF共重合体薄膜を電極と熱ラミネート後、可塑剤を抽出し電解液に置換する技術が記載されている。また、特開平10-189054号公報及び特開平10-255849号公報には、ポリオレフィン微多孔膜表面に接着層としてPVdF等のポリマーを塗布後、可塑化状態で電極と張り合わせ、塗工溶媒を真空乾燥で除去後電解液を注入する技術が記載されている。

【0006】また、特開平11-195433号公報には、あらかじめ電極表面にPVdF共重合体からなるゲル電解質層をドライ環境下で設け、それをポリオレフィン微多孔膜と接着させる技術が記載されている。また、特開平11-283673号公報には、正極/ポリオレフィン微多孔膜/負極エレメントをアルミラミネートフィルムパックに挿入後、熱重合性のモノマー(アクリレート系)と熱重合開始剤を含有する電解液を注入し、熱重合ゲル化させる技術が記載されている。

【0007】このように金属缶外装非水系二次電池に用いられているセパレータであるポリオレフィン微多孔膜と電極との接着性は十分なものではないため、アルミラミネートフィルム外装非水系二次電池を製造するとき、電極との接着性が改善されたセパレータが必要となり、それを遂行する目的でポリマーゲル電解質の適用が試みられている。しかし、ポリオレフィン微多孔膜を用いようとすれば、電極とポリオレフィン微多孔膜の間にイオ

ン伝導性の接着層を設ける必要があるため、PVdF等の電解液に膨潤するポリマーの電極上への塗工もしくはポリオレフィン微多孔膜上へ塗工が実施されているが、そのイオン伝導性と接着性の両立が困難なため、煩雑な生産性の低い手法が採用されているのが現状である。

【0008】また、電解液に熱重合性のモノマーを含有させin-situで重合ゲル化を実施する技術もあるが、この場合熱処理工程が入るため、使用できる電解液溶媒や電解質に制限が入る、その処理により生産性が低下する等の問題点がある。

【0009】また、界面接着性、イオン伝導度、耐熱性、強度を両立する観点から、PVdFに関しても種々の共重合体の提案がなされている。例えば、VdF/ヘキサフルオロエチレン(HFP)共重合体に関しては、米国特許第5,296,318号(HFP:8-25wt%)、特開平9-22727号公報(HFP:3-40wt%)、特開平10-284127号公報(HFP:30-60wt%)、VdF/クロロトリフルオロエチレン(CTFE)共重合体に関しては、米国特許第5,571,634号(CTFE:8-20wt%)、特開平10-265635号公報、特開平10-284123号公報(CTFE:25-75wt%)、VdF/HFP/テトラフルオロエチレン(TFE)共重合体に関しては、特開平10-284124号公報、特開平11-149825号公報号、また、VdF/ハロゲン化アルキルエーテル共重合体として、特開平9-289038号公報などがある。

【0010】しかし、これらのPVdF共重合体では、接着性の向上を目的に共重合率を上げると、共重合に伴い樹脂の結晶化度の低下とともに、大きな融点降下が併発するため、結果的に、高温での電解液保持性や強度が不十分となる問題点を有していた。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】上述のように、アルミラミネートフィルム外装非水系二次電池は外装が容易なので金属缶外装非水系二次電池より安価になると考えられていたが、この二次電池特有の接着層塗工、熱処理、カレンダーといった工程があるため必ずしも安価に製造できないのが現状である。特に熱処理工程は、場合によっては使える材料に制限が加わるため好ましくない。

【0012】したがって、アルミラミネートフィルム外装非水系二次電池の製造工程中、例えば熱処理工程などに充分耐えることのできる、電極と良好な接着性をもつセパレータが求められている。

【0013】このような背景から、本発明は、煩雑な接着工程を用いなくとも電極と良好に接着するセパレータを提供するとともに、アルミラミネートフィルム外装非水系二次電池の安価な製造法を提供することを目的とする。

【0014】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記の問題を解決するため、弗化ビニリデン系ポリマーについて鋭意検討した結果、特定の弗化ビニリデン系ポリマーを用いることにより、本目的を達成できることを見出し、本発明を完成するに至った。すなわち本発明は、

【0015】1. 弗化ビニリデン(VdF)とヘキサフロ  
ロプロピレン(HFP)とクロロトリフロロエチレン(CTFE)  
との三元共重合体を含むポリマーマトリックスに、該共  
重合体100重量部に対し100～500重量部の非水  
系電解液が担持されてなる電解液担持ポリマー膜であ  
る。更にまた本発明には、このようなポリマー膜の前駆  
体となる電池用セパレータ、それを用いた非水系二  
次電池、及びその製造方法を含み、具体的には以下の各  
発明が含まれる。

【0016】2. 該共重合体の共重合組成が  
VdF/HFP(a)/CTFE(b)

(a)=2～8重量%

(b)=1～6重量%

であることを特徴とする1記載のポリマー膜。

【0017】3. 該ポリマー膜が、その内部に多孔質  
補強部材を有することを特徴とする1または2記載のポ  
リマー膜。

【0018】4. 該補強部材が、厚さ10～50 $\mu$   
m、突刺強度3g/ $\mu$ m以上、透気度(JIS P8117)が1  
0sec/100cc $\cdot$ in<sup>2</sup>以下の不織布状薄膜である  
ことを特徴とする3記載のポリマー膜。

【0019】5. 該補強部材が、透気度(JIS P8117)  
が200～500sec/100cc $\cdot$ in<sup>2</sup>のポリオ  
レフィン製微多孔膜であることを特徴とする3記載のポリ  
マー膜。

【0020】6. 弗化ビニリデン(VdF)とヘキサフロ  
ロプロピレン(HFP)とクロロトリフロロエチレン(CTFE)  
との三元共重合体からなり、非水系電解液の担持能が該  
共重合体100重量部に対し100～500重量部であ  
ることを特徴とする電池用セパレータ。

【0021】7. 該共重合体の共重合組成が  
VdF/HFP(a)/CTFE(b)

(a)=2～8重量%

(b)=1～6重量%

であることを特徴とする6記載のセパレータ。

【0022】8. 該セパレータが、その内部に多孔質  
補強部材を有することを特徴とする6または7記載のセ  
パレータ。

【0023】9. 該補強部材が、厚さ10～50 $\mu$   
m、突刺強度3g/ $\mu$ m以上、透気度(JIS P8117)が1  
0sec/100cc $\cdot$ in<sup>2</sup>以下の不織布状薄膜である  
ことを特徴とする8記載のセパレータ。

【0024】10. 該補強部材が、透気度(JIS P811  
7)が200～500sec/100cc $\cdot$ in<sup>2</sup>のポリオ  
レフィン製微多孔膜であることを特徴とする8記載のセ  
パレータ。

【0025】11. リチウムイオンを吸蔵放出する正  
極材料を有してなる正極と、リチウムを主体とする金属  
またはリチウムイオンを吸蔵放出する炭素質負極材料を  
有してなる負極とが、弗化ビニリデン(VdF)とヘキサフ

ロロプロピレン(HFP)とクロロトリフロロエチレン(CTF  
E)との三元共重合体を含むポリマーマトリックスに、該  
共重合体100重量部に対し100～500重量部の非  
水系電解液を担持した電解液担持ポリマー膜を介して接  
合された非水系二次電池。

【0026】12. 該共重合体の共重合組成が  
VdF/HFP(a)/CTFE(b)

(a)=2～8重量%

(b)=1～6重量%

であることを特徴とする11記載の二次電池。

【0027】13. 該ポリマー膜が、その内部に多孔  
質補強部材を有することを特徴とする11または12記  
載のセパレータ。

【0028】14. 該補強部材が、厚さ10～50 $\mu$   
m、突刺強度3g/ $\mu$ m以上、透気度(JIS P8117)が1  
0sec/100cc $\cdot$ in<sup>2</sup>以下の不織布状薄膜である  
ことを特徴とする13記載の二次電池。

【0029】15. 該補強部材が、透気度(JIS P811  
7)が200～500sec/100cc $\cdot$ in<sup>2</sup>のポリオ  
レフィン製微多孔膜であることを特徴とする13記載の  
二次電池。

【0030】16. 該正極および負極の少なくとも一  
方がVdFとHFPとCTFEとの三元共重合体により電極活物質  
が結着されたものであることを特徴とする11～15の  
いずれかに記載の二次電池。

【0031】17. アルミラミネートフィルムを外装  
として用いることを特徴とする11～16のいずれかに  
記載の二次電池。

【0032】18. 正極、セパレータおよび負極をこ  
の順に配置した電池エレメントを成型し、

1) 該エレメントをアルミラミネートフィルム容器に挿  
入後、非水系電解液を注入して封じるか、または

2) 該エレメントに非水系電解液を含浸後、アルミラ  
ミネートフィルム容器に封じる

ことを特徴とするアルミラミネートフィルムを外装に用  
いた非水系二次電池の製造方法。

【0033】19. 該セパレータとして、請求項6～  
10のいずれかに記載のセパレータを用いることを特徴  
とする18記載の製造方法。

【0034】

【発明の実施の形態】以下、本発明に関して説明する。

【0035】本発明の電解液担持ポリマー膜のポリマー  
マトリックスのポリマーには、弗化ビニリデン(VdF)と  
ヘキサフロロプロピレン(HFP)とクロロトリフロロエチ  
レン(CTFE)との三元共重合体が用いられる。この共重  
合体においては、VdF成分が微結晶性部分となり膜の機械  
特性向上に寄与する。また、HFP成分が非晶部分となり  
非水系電解液に対する含浸潤性に寄与する。また、CT  
FE成分は、HFP成分と同様に非晶部分を形成するととも  
に、膜の耐熱性及び接着性を維持するのに寄与する。従

って、この三者の割合を最適化することで、電解液に対する膨潤・保持性、耐熱性および電極との接着性が優れた電解液担持ポリマー膜を調製できる。該三元共重合体の好適な共重合組成としては、

VdF/HFP(a)/CTFE(b)

(a) = 2 ~ 8 重量%

(b) = 1 ~ 6 重量%

が挙げられる。VdF共重合分率が97重量%よりも多くなると、結晶性が向上するため膜の機械特性は向上するが、種々の塗工溶媒に対する溶解性が低下するとともに、非水系電解液との相互作用が低下するため、十分なイオン伝導性が発現され難くなる。また、VdFの共重合分率が86重量%未満になると、膜の結晶性が低下し機械特性および耐熱性が低下し好ましくなくなるとともに、膜の弾性率が低下し多量の電解液を保持することが困難となる。好ましいVdFの共重合分率としては97 ~ 86重量%が挙げられる。

【0036】また、HFPの共重合分率(a)としては2 ~ 8重量%が好適である。HFPの分率が2重量%未満では電解液に対する膨潤度が低下し好ましくない。また、それが8重量%超になると膜の弾性率が低下し、多量の電解液を十分に保持できなくなるとともに、電解液担持状態での耐熱性が低下し好ましくない。

【0037】また、CTFEの共重合分率(b)としては1 ~ 6重量%が好適である。CTFEの分率が1重量%未満では、CTFEの添加効果が十分でなく、電解液保持性を改善することが困難である。また、それが6重量%よりも多くなると、マトリックスの電解液に対する膨潤度が低下し好ましくなる。

【0038】該共重合体は、一般的に行われているラジカル重合法により合成することができる。具体的には、溶液重合法、懸濁重合法、乳化重合法、バルク重合法等の何れの手法によっても重合が可能であるが、好適には懸濁重合法、乳化重合法が採用される。重合開始剤としては、例えば、ジ-n-プロピルパーオキシド、ジisonプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-t-ブチルパーオキシド、ヘプタフロロブチルパーオキシド等の過酸化物や、アゾビスイソブチロニトリル、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等を挙げることができる。

【0039】また、該共重合体の分子量としては重量平均分子量(Mw)で100,000 ~ 800,000が好適である。Mwが100,000未満となると十分な強度の膜が得られなくなりがちである。また、Mwが800,000を超えると該共重合体の塗工溶媒への溶解性が低下し、良好な膜が製膜し難くなる傾向がある。特に好ましい分子量範囲は、Mwで200,000 ~ 600,000である。

【0040】これらの共重合体は単独で用いても、2種類以上の共重合体を混合して用いても構わない。また、必要に応じて、ポリアクリロニトリル(PAN)、ポリメチルメタクリレート(PMMA)、ポリエチレンオキシド(PE

0)等の電解液膨潤性の非フッ素ポリマーを混合しても構わない。

【0041】本発明の電解液担持ポリマー膜は、例えば後記のような方法で、該共重合体と非水系電解液とから直接形成する方法、あるいは、該共重合体の多孔質薄膜(セパレータ)を製膜し、該共重合体100重量部に対して100 ~ 500重量部の非水系電解液を担持させる方法によっても形成される。

【0042】本発明に用いる非水系電解液は、特に限定されるものではないが、例えば、リチウムおよびリチウムイオン二次電池への応用の場合は、非水系溶媒にリチウム塩を溶解した非水系電解液を用いることができる。具体的なりチウム塩としては、ホウ四弗化リチウム(LiBF<sub>4</sub>)、過塩素酸リチウム(LiClO<sub>4</sub>)、六弗化リン酸リチウム(LiPF<sub>6</sub>)、六弗化砒素リチウム(LiAsF<sub>6</sub>)、トリフロロスルホン酸リチウム(CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>Li)、リチウムパーフロロメチルスルフォニルイミド [LiN(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] およびリチウムパーフロロエチルスルフォニルイミド [LiN(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] 等を用いることができる。また、そのリチウム塩の濃度としては、0.2から2M(モル/l)の範囲が好適に用いられる。

【0043】また、これらリチウム塩を溶解する非水系溶媒としては、プロピレンカーボネート(PC)、エチレンカーボネート(EC)、ブチレンカーボネート(BC)、ジメチルカーボネート(DMC)、ジエチルカーボネート(DEC)、ビニレンカーボネート(VC)、メチルエチルカーボネート(MEC)、1,2-ジメトキシエタン(DME)、1,2-ジエトキシエタン(DEE)、γ-ブチロラクトン(γ-BL)、スルフォラン、アセトニトリル等の単独溶媒や、これらを2種類以上を混合した混合溶媒も採用できる。特に、PC、EC、γ-BL、DMC、DEC、MECおよびDMEから選ばれる少なくとも1種以上の溶媒が好適に用いられる。また、電気二重層コンデンサー等への応用の場合は、前記のリチウム塩の代わりにアンモニウム塩を溶解した非水系電解液が好適に用いられる。

【0044】また、本発明の電解液担持ポリマー膜及びその前駆体となるセパレータは、多孔質補強部材を内部に設ける形で一体化させることで、さらに機械的特性を向上できる点も特徴である。ここで用いる多孔質補強部材としては、例えば

①平均膜厚が10 ~ 50 μm、好ましくは10 ~ 40 μmで、突刺し強度が3 g/μm以上好ましくは5 g/μm以上で、かつ透気度(JIS P8117)が1.0 sec/100 cc · in<sup>2</sup>以下好ましくは5 sec/100 cc · in<sup>2</sup>以下の不織布状薄膜

②透気度(JIS P8117)が200 ~ 500 sec/100 cc · in<sup>2</sup>のポリオレフィン製微多孔膜が好適に用いられる。多孔質補強部材の平均膜厚が50 μm超になれば、高強度の補強部材を得ることは容易となるが、得られるセパレータの膜厚が厚くなり、電池と

して組み上げた際の体積エネルギー密度を低下させる。より好ましくは $10 \sim 30 \mu\text{m}$ の範囲の膜厚の補強部材が好適である。ここで平均膜厚は、被測定面積 $5\text{mm} \phi$ のプロブを有するマイクロメーターによる $10$ 点膜厚の平均値である。

【0045】本発明の不織布状薄膜の多孔質補強部材の突刺し強度としては、 $3 \text{ g}/\mu\text{m}$ 以上、好ましくは $5 \text{ g}/\mu\text{m}$ 以上のものが好適に用いられる。この値が $3 \text{ g}/\mu\text{m}$ より低い支持体を用いた場合は、電解液担持ポリマー膜と複合化した後でも十分な突刺し強度を実現することが困難となり、電池として組み上げた際の安全性(短絡防止特性)が低下する。

【0046】ここで突刺し強度は以下の条件で測定した値を意味する。

【0047】多孔質補強部材を $11.3\text{mm} \phi$ の固定枠にセットし、先端部半径 $0.5\text{mm}$ の針を膜の中央に垂直に突き立て、 $50\text{mm}/\text{分}$ の一定速度で針を押し込み、膜に穴が開いた時の針にかかっている力を該部材の平均膜厚で規格化した値である。

【0048】また、本発明の不織布状薄膜の多孔質補強部材の透気度は、ガーレー法(JIS P8117;  $100\text{cc}$ の空気が $1\text{in}^2$ の面積を $2.3\text{cmHg}$ の圧力で透過するに要する時間)により測定した値を示している。不織布状薄膜を補強部材とした場合、この値が、 $10 \text{ sec}/100\text{cc} \cdot \text{in}^2$ 以下、好ましくは $5 \text{ sec}/100\text{cc} \cdot \text{in}^2$ 以下の高い透気度を示すものが好適に用いられる。この値が、 $10 \text{ sec}/100\text{cc} \cdot \text{in}^2$ よりも大きく透気度の低いものを用いた場合、工業的に最も有利と考えられるポリマー溶液からの含浸・塗工法によるポリマー膜の複合化が困難となるとともに、複合化した電解液担持ポリマー膜のイオン伝導度も十分に高めることが困難になる。

【0049】この不織布状薄膜を形成する素材としては非水系電解液に対し非膨潤性で強度があり、且つ電気化学的に安定な材料であれば特に限定されるものではなく、ポリオレフィン、ポリエステル、ポリアミド、ポリスルホン、ポリイミド等種々の素材が利用可能である。この中でも、特に高強度で耐熱性のあるものが好適である。それらの例としては、全芳香族ポリアミド(アラミド)、ポリイミド、ポリフェニレンスルフィド、ポリスルホン、全芳香族ポリエステルなどが挙げられる。また、これらの素材は単独で用いても2種類以上を混合して用いても構わない。

【0050】また、その目付け量としては、 $6 \sim 35 \text{ g}/\text{m}^2$ 好ましくは $8 \sim 30 \text{ g}/\text{m}^2$ の範囲が好適に用いられる。目付け量が $6 \text{ g}/\text{m}^2$ 未満の場合、透気度の高い補強部材を得るのは容易となるが、突刺し強度として $3 \text{ g}/\mu\text{m}$ 以上のものを得ることが困難となり、結果的に短絡防止強度の優れた電解液担持ポリマー膜を得ることが難しくなる。一方、目付け量が $35 \text{ g}/\text{m}^2$ よりも多くなると、突刺し強度を満足することは容易となるが、平均膜厚 $50 \mu$

$\text{m}$ 以下の補強部材を得ることが困難となる。また、無理に密度を上げ薄膜化すると、透気度が低下したりマクミラン数が増加したりして、結果的にイオン伝導度の高い電解液担持ポリマー膜を得ることが困難になる。

【0051】また、ポリオレフィン製微多孔膜を補強部材とした場合は、透気度が $200 \sim 500 \text{ sec}/100\text{cc} \cdot \text{in}^2$ が好ましい。この値が $200 \text{ sec}$ 未満の場合、細孔径が大きくなり熱ヒューズ効果(シャットダウン効果)が得にくくなるとともに、短絡の確率も増し好ましくない。また、この値が $500 \text{ sec}$ を超えると、十分なイオン伝導特性が得られなくなり好ましくなくなる。

【0052】また本発明の多孔質補強部材を内部に有する電解液担持ポリマー膜およびその前駆体となるセパレータにおいては、その膜やセパレータ内部に完全に多孔質補強部材が包埋し、膜表面が本発明の共重合体で覆われていることが重要である。膜表面が該共重合体で完全に覆われておらず、多孔質補強部材が露出している部分があると、正極及び負極との良好な界面接合を遂行することが困難となる。従って電解液担持ポリマー膜もしくはその前駆体となるセパレータの厚さ(a)と多孔質補強部材の厚さ(b)との比(a/b)は一般に $1.05 \sim 2$ 、好ましくは $1.05 \sim 1.5$ である。この値が $1.05$ 以下となり表裏に存在する該共重合体層の厚さが薄くなりすぎると、部分的に多孔質補強部材が露出した部分ができるとともに、正極および負極の表面凹凸を電解液担持ポリマー膜の表面を覆ったゲル状の電解液担持ポリマーで吸収しにくくなり、結果的に良好な界面接合を遂行することが困難となる。また、電解液担持ポリマー膜の膜厚が多孔質補強部材の膜厚より著しく厚い場合は、電池の体積エネルギー密度を低下させることとなる。

【0053】次に本発明の電解液担持ポリマー膜の製造方法について説明する。本発明の電解液担持ポリマー膜は公知の種々の方法で製造が可能である。その製造法は特に限定されるものではないが、大きく分けて2つの手法により製造が可能である。

【0054】一つは、電解液担持ポリマー膜を直接的に製造する方法であり、例えば下記に示す方法等を挙げることができる。

①溶融製膜法：本発明の共重合体と高沸点の非水系電解液とを所定の割合で配合し、加熱溶融したドープを基材上に塗布・冷却することで非水系電解液を担持したポリマー膜を直接製膜する方法。

②溶媒法：本発明の共重合体と非水系電解液とを所定の割合で配合し、該共重合体を溶解する低沸点の溶媒を添加しポリマーを溶解し、得られたドープを基材上に塗布後、低沸点溶媒を乾燥除去することで非水系電解液を担持したポリマー膜を得る方法。

【0055】もう一つは、非水系電解液を担持する能力のあるセパレータを製膜し、その膜に後から非水系電解



液を含浸担持させ電解液担持ポリマー膜とする方法であり、例えば下記に示す方法等を挙げることができる。

③抽出法：本発明の共重合体と可塑剤とを所定の割合で配合し、該共重合体を溶解する低沸点の溶媒を添加しポリマーを溶解し、得られたドーブを基材上に塗布後、低沸点溶媒を乾燥除去し、可塑剤入りのフィルムを作成後、可塑剤を溶剤で抽出後、非水系電解液に置換し非水系電解液担持ポリマー膜とする方法。

④湿式製膜法：本発明の共重合体と水溶性の相分離剤（開孔剤）とを所定の割合で配合溶解し、得られたドーブをTダイ等のスリット状のノズルから吐出後、凝固浴へ投入し膜の凝固を行ない、水洗・乾燥することで該共重合体からなるセパレータを製膜し、その膜に非水系電解液を含浸させ電解液担持ポリマー膜とする方法。

【0056】特に、セパレータを形成する場合は、その膜構造を製膜条件で容易に制御できる点から、前記の湿式法が好適に用いられる。この手法の場合、セパレータの構造および平均孔径等は、ドーブ濃度、凝固浴濃度等の製膜条件により制御可能で、例えば、膜全体に連通孔を有する比較的均一な多孔構造や、凝固面に緻密層やフィンガーボイド層が形成されたいわゆる非対称膜を作り分けることが可能である。また、膜のモルホロジーが異なる場合、その好適な孔径を一概に規定することは困難であるが、細孔径としては0.1～10 $\mu$ m、また、緻密層を有する場合は、その緻密部分の孔径としては0.01～0.2 $\mu$ mが挙げられる。

【0057】〔非水系二次電池〕本発明の二次電池は、非水系電解液を保持した電解質由来の金属イオン（以下リチウムイオンで代表させる）を吸蔵放出する正極材料を有してなる正極と、リチウムを主体とする金属もしくは非水系電解液を保持した、リチウムイオンを吸蔵放出する炭素質負極材料を有してなる負極とが、本発明の電解液担持ポリマー膜を介して接合された非水系二次電池である。

【0058】以下各々について詳細に説明する。

【0059】（正極）本発明の正極は、代表的にはリチウムイオンを吸蔵放出する活物質と、非水系電解液と、この電解液を保持し活物質を結着させるバインダーポリマーと、集電体とから構成されることができる。

【0060】前記活物質としては、種々のリチウム含有酸化物やカルコゲン化合物を挙げることができる。リチウム含有酸化物としては、LiCoO<sub>2</sub>などのリチウム含有コバルト酸化物、LiNiO<sub>2</sub>などのリチウム含有ニッケル酸化物、LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>などのリチウム含有マンガン複合酸化物、リチウム含有ニッケルコバルト酸化物、リチウム含有非晶質五酸化バナジウムなどを挙げることができる。また、カルコゲン化合物としては、二硫化チタン、二硫化モリブデンなどを挙げることができる。

【0061】非水系電解液としては、前述した電解液担持ポリマー膜で説明したものと同様のものを用いること

ができる。

【0062】非水系電解液を保持し、活物質を結着させるバインダーポリマーとしては、ポリビニリデンフルオライド(PVdF)、弗化ビニリデン(VdF)とヘキサフロロプロピレン(HFP)やパーフロロメチルビニルエーテル(PFMV)およびテトラフロロエチレン(TFE)との二元共重合体、VdF/HFP/TFE、VdF/HFP/CTFEなどのPVdFを主成分とする三元共重合体樹脂、ポリテトラフロロエチレン、フッ素系ゴムなどのフッ素系樹脂や、スチレンーブタジエン共重合体、スチレンーアクリロニトリル共重合体、エチレンープロピレンーターポリマーなどの炭化水素系ポリマーや、カルボキシメチルセルロース、ポリイミド樹脂などを用いることができるがこれに限定されるものではない。また、これらは単独で用いても、2種以上を混合して用いても構わない。

【0063】バインダーポリマーの添加量は、活物質100重量部に対して3～30重量部の範囲が好ましい。バインダーが3重量部未満の場合、活物質をつなぎ止める十分な結着力が得られず好ましくない。また、それが30重量部より多くなると、正極における活物質密度が低下し、結果的に電池のエネルギー密度低下を引起し好ましくなくなる。

【0064】集電体としては、酸化安定性の優れた材料が好適に用いられる。具体的には、アルミニウム、ステンレススチール、ニッケル、炭素などを挙げることができる。特に好適には、ホイル状のアルミニウムが用いられる。また、形状については、箔状、メッシュ状のものを用いることができる。

【0065】また、本発明の正極は、人造黒鉛、カーボンブラック(アセチレンブラック)、ニッケル粉末などを導電助材として含有しても構わない。導電助剤としてはカーボンブラックが特に好ましい。その添加量としては0～10重量部の範囲が好ましい。

【0066】本発明の正極の製造法は特に限定されるものではないが、下記の方法などを採用することができる。

①活物質、バインダーポリマー、バインダーを溶解する揮発性溶媒を所定量混合溶解し、活物質のペーストを作製する。得られたペーストを集電体上に塗工後、揮発性溶媒を乾燥除去し製膜する方法。

②活物質、バインダーポリマー、バインダーを溶解する水溶性の溶媒を所定量混合溶解し、活物質のペーストを作製する。得られたペーストを集電体上に塗工後、得られた塗膜を水系の凝固浴へ浸漬し、バインダーポリマーの凝固を行ない、ついで膜を水洗・乾燥し製膜する方法。

【0067】（負極）次に、本発明の負極について説明する。本発明の負極は、リチウムを主成分とする金属、または、リチウムイオンを吸蔵放出する炭素質活物質と、非水系電解液と、この電解液を保持し活物質を結着



させるバインダーポリマーと、集電体とから構成される事ができる。

【0068】前記炭素質活物質としては、ポリアクリロニトリル、フェノール樹脂、フェノールノボラック樹脂、セルロースなどの有機高分子化合物を焼結したもの、コークスやピッチを焼結したもの、人造黒鉛や天然黒鉛に代表される炭素質材料を挙げることができる。

【0069】非水系電解液としては、前述した電解液担持ポリマー膜で説明したものと同様のものを用いることができる。

【0070】非水系電解液を保持し、活物質を結着させるバインダーポリマーとしては、前述した正極と同様のものを用いることができる。

【0071】バインダーポリマーの添加量は、活物質100重量部に対して3〜30重量部の範囲が好ましい。バインダーが3重量部未満の場合、活物質をつなぎ止める十分な結着力が得られず好ましくない。また、それが30重量部より多くなると、負極における活物質密度が低下し、結果的に電池のエネルギー密度低下を引起し好ましくなくなる。

【0072】集電体としては、還元安定性の優れた材料が好適に用いられる。具体的には、金属銅、ステンレススチール、ニッケル、炭素などを挙げることができる。特に好適には、箔状およびメッシュ状の銅が用いられる。

【0073】また、本発明の負極は、人造黒鉛、カーボンブラック(アセチレンブラック)、ニッケル粉末などを導電助材として含有しても構わない。

【0074】本発明の負極の製造法は特に限定されるものではないが、前述の正極で説明した方法と同様のものを採用することができる。

【0075】(外装)本発明の非水系二次電池の外装には、一般的に用いられているステンレス、アルミ等の缶の他、アルミラミネートフィルムが好適に用いられる。また、アルミラミネートフィルムには種々のタイプのものであるが、非水系二次電池用に用いられているものであれば特に限定されるものではない。

【0076】〔非水系二次電池の製造法〕本発明の電解液担持ポリマー膜およびその前駆体となるセパレータは、電極との接着性が良好で、特に熱処理／圧着工程を有しなくとも良好な界面接合を遂行できることが特徴である。従って、電極／セパレータの接着に必要なアルミナミネートフィルム外装の非水系二次電池の製造法において、容易な接合法を提供することが可能である。

【0077】本発明が提供するアルミラミネートフィルムを外装に用いる非水系二次電池の製造法は、セパレータとして本発明の電解液担持ポリマー膜の前駆体であるセパレータを用い、非水系電解液を含まない状態で正極・セパレータ・負極を順次配置し、正極／セパレータ／負極からなる電池エレメントを成型後、

1) 該エレメントをアルミラミネートフィルム容器に挿入後、非水系電解液を注入し封じる

2) または、該エレメントに電解液を含浸後、アルミラミネートフィルム容器に封じる

ことを特徴とする。ここで用いられるアルミラミネートフィルム容器は、アルミラミネートフィルム外装非水系二次電池の製造法で従来用いられているものを同様に用いることが可能で、上記1)、2)の方法において用いることができるものであれば、その形状に限定はない。

10 【0078】この製造法は金属缶外装非水系二次電池の一般的な製造法である。しかし、アルミラミネートフィルム外装非水系二次電池の製造法としては従来適用されていない。アルミラミネートフィルム外装電池では、缶圧によりセパレータと電極を接着することができないため、セパレータと電極の接着層が必要になるが、電極と良好な接着性を有するセパレータがなかったために上記のような製造法がアルミラミネートフィルム外装非水系二次電池の製造法に適用できなかったと考えられる。しかし、本発明のセパレータは非水系電解液を担持した状態で良好な電極との接着性を有することから、特に電極／セパレータのラミネーション工程がなくとも、アルミラミネートフィルム外装型の非水系二次電池の製造が可能となる。また、電池エレメントの構造はスタック、捲回いずれにおいても実施可能である。

【0079】本発明のアルミラミネートフィルム外装非水系二次電池の製造法は以下の利点を有し、アルミラミネートフィルム外装非水系二次電池の製造を容易にする。

1) 厳密な水分管理が要求される工程が電解液注入から外装封止までである。

2) 電極とセパレータを接着するのに必要なアルミラミネートフィルム外装非水系二次電池特有の工程(接着層塗工、熱処理、カレンダー等)が不要である。

3) 金属缶非水系二次電池の製造ラインをほとんどそのまま用いることができる。

【0080】

【実施例】以下、本発明の内容を実施例を用い詳細に説明する。

【0081】〔実施例1〕

40 <ポリマー合成>ステンレス製の耐圧容器にヘキサフロロプロピレン(HFP)1.2g、トリクロロトリスルホロエタン(CFC113)30ml、ヘプタフロロブチルパーオキシドの5% CFC113溶液を1ml仕込み、容器内を窒素置換した後、-78℃に冷却し真空とし、この中に弗化ビニリデン(VdF)18.5g、クロロトリフロロエチレン(CTFE)0.8gを仕込み、室温で20時間攪拌し重合を行なった。得られた反応物を重DMSOに溶解し、NMRにより共重合組成比を解析した。共重合組成比はVdF/HFP/CTFE=89.1/5.1/3.8重量比であった。また、GPC法により測定した分子量は $M_w=53$ 万であった。

【0082】＜製膜＞得られた共重合体に100重量部に対し、非水系電解液として1M濃度の $\text{LiBF}_4$ を溶解したプロピレンカーボネート(PC)/エチレンカーボネート(EC) (1/1重量比)を300重量部添加し、次いで塗工溶媒としてテトラヒドロフラン(THF)を添加後50℃に加熱し溶解を行ない、ポリマー濃度12wt%の塗工用ドープを調製した。得られたドープを離型処理を施したPETフィルム上に塗布後、乾燥を行ない膜厚50 $\mu\text{m}$ の電解液を担持したポリマー膜を作製した。得られたポリマー膜について、引張り特性、イオン伝導度および耐熱性評価を実施した。

【0083】＜引張り特性＞得られた電解液担持ポリマー膜を1cm×3cmの短冊に切り出し、テンシロンを用い引張り強度および破断伸度を測定した。

【0084】＜イオン伝導度＞得られた電解液担持ポリマー膜を20mm $\phi$ に切り出し、2枚のSUS電極に挟み、10KHzでの交流インピーダンスから伝導度を算出した。

【0085】＜耐熱性評価＞得られた電解液担持ポリマー膜を20mm $\phi$ に切り出し、2枚のSUS板に挟み、0.5Kg/ $\text{cm}^2$ の条件で加圧後、90℃にて1時間熱処理を実施した。熱処理後、電解液担持ポリマー膜を取り出し、表面に露出した過剰の電解液を拭取り、重量法により電解液保持率を算出した。

電解液保持率(%)=(処理後電解液担持量/処理前電解液担持量)×100

【0086】[実施例2] 実施例1の共重合体をN,N-ジメチルアセトアミド(DMAC)と平均分子量400のポリプロピレングリコール(PPG)との6/4(重量比)の混合溶媒に50℃にて溶解し、ポリマー濃度15重量%の製膜用ドープを調製した。得られたドープを離形処理を施したPETフィルム上に塗布後、次いでそれをDMACの40重量%水溶液に浸漬し膜の凝固を行なった。次いで、水洗・乾燥を行ない3元共重合体からなる厚さ50 $\mu\text{m}$ の多孔質薄膜(セパレータ)を調製した。

【0087】得られたセパレータを実施例1で用いた非水系電解液に10分間浸漬し、セパレータへの非水系電解液の含浸・担持を行なった。ついで、膜を引き出し表面に過剰に付着した非水系電解液を拭取り、電解液担持量を重量法より求めた。この膜の電解液担持量は260phrであった。

【0088】得られた電解液担持ポリマー膜について、引張り特性、イオン伝導度および耐熱性を評価した。

【0089】[実施例3] 弗化ビニリデン共重合体として、VdF/HFP/CTFE=90.0/7.5/2.5重量比、 $M_w=47$ 万の共重合体を用いた以外は、実施例1と同様に製膜を行ない、電解液担持ポリマー膜を製膜し、引張り特性、イオン伝導度および耐熱性を評価した。

【0090】[実施例4] 弗化ビニリデン共重合体として、VdF/HFP/CTFE=92.2/4.4/3.4重量比、 $M_w=41$ 万の共重合体を用いた以外は、実施例2と同様に製膜を行い、膜

厚50 $\mu\text{m}$ の多孔質薄膜(セパレータ)を製膜した。次いで実施例2と同様に電解液の含浸を行い、電解液担持ポリマー膜の特性を評価した。

【0091】[比較例1] 弗化ビニリデン共重合体としてVdFに対しヘキサフロロプロピレン(HFP)を約10重量%共重合したポリマー(KYNAR2801; エルフ・アトケム社製)を用い、実施例1と同様に製膜を行ない、電解液を担持したポリマー膜を作製し、引張り特性、イオン伝導度および耐熱性を評価した。

【0092】[比較例2] 弗化ビニリデン共重合体としてVdFに対しパーフロロメチルビニルエーテ(PFMV)を10重量%共重合したポリマーを用いた以外は、実施例1と同様に製膜を行ない、電解液担持ポリマー膜を作製し、引張り特性、イオン伝導度および耐熱性の評価を実施した。

【0093】[実施例5] 多孔質補強部材として織度0.9dtexのm-アラミド短繊維からなる目付量15g/ $\text{m}^2$ の不織布状のシートを用いた。このシートの平均膜厚は30 $\mu\text{m}$ 、突刺し強度は8.3g/ $\mu\text{m}$ 、透気度は、0.02sec/100cc $\cdot\text{in}^2$ であった。この補強部材に実施例1で用いたドープを含浸塗布後、実施例1と同様に乾燥を行ない、補強部材と複合化した膜厚40 $\mu\text{m}$ の電解液担持ポリマー膜を作製し、引張り特性、イオン伝導度および耐熱性を評価した。

【0094】[実施例6] 実施例5の多孔質補強部材に実施例2のドープを含浸塗布後、実施例2と同様に凝固・水洗・乾燥を行ない膜厚35 $\mu\text{m}$ の補強部材を複合化した多孔質薄膜(セパレータ)を作製した。共重合体の塗布量は12g/ $\text{m}^2$ であった。実施例2と同様にして、このセパレータを電解液に浸漬し、電解液担持ポリマー膜とした。この時の電解液担持量は共重合体100重量部部に対し、280重量部であった。得られた電解液担持ポリマー膜について、引張り特性、イオン伝導度、耐熱性を評価した。

【0095】[実施例7] 多孔質補強部材として織度0.55dtexのポリエチレンテレフタレート短繊維からなる目付量12g/ $\text{m}^2$ の不織布状のシートを用いた。このシートの平均膜厚は30 $\mu\text{m}$ 、突刺し強度は5.3g/ $\mu\text{m}$ 、透気度は、0.01sec/100cc $\cdot\text{in}^2$ であった。実施例5と同様にして、実施例2のドープを用い、湿式法により補強部材を複合化した膜厚35 $\mu\text{m}$ の多孔質薄膜(セパレータ)を作製した。共重合体の塗布量は12g/ $\text{m}^2$ であった。この膜の電解液担持量は共重合体100重量部部に対し、290重量部であった。得られた電解液担持ポリマー膜について、引張り特性、イオン伝導度、耐熱性を評価した。

【0096】[実施例8] 多孔質補強部材としてポリプロピレン微多孔膜(セルガード#2400、膜厚25 $\mu\text{m}$ 、透気度350sec/100cc $\cdot\text{in}^2$ 、目付け14g/ $\text{m}^2$ )を用い、本発明の共重合体として実施例4の

ポリマーを用いた。該ポリマーをDMAc/PPG=6/4重量比の混合溶媒に50℃にて溶解し、14wt%の製膜用ドーブを調整した。得られたドーブをセルガード#2400の表裏に塗布後、凝固・水洗・乾燥を行い表裏に共重合体の多孔質層を有する膜厚35 $\mu$ mのセパレータを得た。共重合体の塗布量は9g/m<sup>2</sup>であった。この膜に同様に電解液を含浸させ、表裏の共重合体の電解液担持量を求めた。共\*

実験 NO.	共重合組成 (wt%) (VdF/HFP/CTFE)	電解液 担持量 <sup>a)</sup> (phr)	膜厚 ( $\mu$ m)	補強部材	引張強度 (Mpa)	伸度 (%)	耐熱性 <sup>b)</sup> (%)	伝導度 (S/m)
実施例 1	89.1/5.1/3.8	300	50	なし	0.9	100	72	0.29
実施例 2	"	260	50	なし	1.4	200	80	0.22
実施例 3	90.0/7.5/2.5	300	50	なし	0.8	120	65	0.30
実施例 4	92.2/4.4/3.4	270	50	なし	1.3	150	86	0.23
比較例 1	90/10/0	300	50	なし	0.7	100	50	0.26
比較例 2	90/10(PFMV)/0	300	50	なし	0.7	120	46	0.29
実施例 5	89.1/5.1/3.8	300	40	不織布	35	50	88	0.15
実施例 6	"	280	35	不織布	32	50	90	0.12
実施例 7	"	290	35	不織布	20	20	86	0.14
実施例 8	92.2/4.4/3.4	280	35	PP 微多孔	120	200	90	0.12

a): フッ素樹脂 100 重量部に対する電解液担持量。

b): 90℃加圧テスト後の電解液保持率

【0099】実施例から明らかなように、VdF/HFP/CTFEの3元共重合体を用いた場合は、耐熱性(高温時の電解液保持性)の良好な電解液担持ポリマー膜が調製できた。また、この共重合体と多孔質補強部材とを複合化する事により、更に優れた機械特性と耐熱性とを有する電解液担持ポリマー膜を調製できた。

#### 【0100】[実施例9]

「正極」コバルト酸リチウム(LiCoO<sub>2</sub>、日本化学工業(株)製)粉末89.5重量部とアセチレンブラック4.5重量部及びPVdFの乾燥重量が6重量部となるように、6重量%のPVdFのN-メチルピロリドン(NMP)溶液を用い、正極剤ペーストを作製した。得られたペーストを厚さ20 $\mu$ mのアルミ箔上に塗布乾燥後プレスして、厚さ97 $\mu$ mの正極を得た。

【0101】「負極」負極活物質としてメソフェーズカーボンマイクロビーズ(MCMB、大阪瓦斯化学(株)製)粉末87重量部とアセチレンブラック3重量部及びPVdFの乾燥重量が10重量部となるように、6重量%のPVdFのNMP溶液を用い、負極剤ペーストを作製した。得られたペーストを厚さ18 $\mu$ mの銅箔上に塗布乾燥後プレスして、厚さ90 $\mu$ mの負極を作製した。

【0102】「アルミラミネートフィルム外装非水系二次電池」上記の正極と実施例7で作製したセパレータと上記の負極を順次重ね合わせ、正極/セパレータ/負極からなる電池エレメントを成型した。この電池エレメントをアルミラミネートフィルムパックに入れ、減圧下で電解液を注入し、アルミラミネートフィルムパックを封

\*重合体多孔質部の電解液担持量は、280phrであった。また、得られた電解液担持ポリマー膜について、引っ張り特性、イオン伝導度、耐熱性を評価した。

【0097】実施例および比較例の結果を表1にまとめた。

#### 【0098】

【表1】

止した。ここで、電解液には、1M LiPF<sub>6</sub>EC/DEC/MEC(1/1/1重量比)を用いた。

【0103】作製した電池の容量を、充電電流0.2C、4.2Vの定電流・定電圧充電、放電電流0.2C、2.75Vカットオフの定電流放電により確認したところ、650mAhであった。また、初回充放電サイクルのクーロン効率は89%であった。

【0104】上記の電池を、充電電流0.2C、4.2Vの定電流・定電圧充電、放電電流0.2C、2.75Vカットオフの定電流放電という条件で充放電サイクル試験したところ、100サイクル目において1サイクル目の放電容量の88%を維持していた。

【0105】また、上記の電池を、充電電流0.2C、4.2Vの定電流・定電圧充電、放電電流2C、2.75Vカットオフの定電流放電という条件で充放電したところ、0.2Cでの放電容量の90%の容量が得られた。また、この試験後の電池を分解したところ、各電極と電解液担持ポリマー膜が良好に接着していることが分かった。

【0106】[実施例10]実施例9のセパレータの代わりに、実施例8で作製したセパレータを用いた以外は、実施例9と同様に電池を作成し、特性を評価した。

【0107】0.2Cでの放電容量は655mAh、初回クーロン効率は89%であった。また、100サイクル目の容量維持率は88%、2Cでの放電容量は0.2Cの容量の86%であった。また、100サイクル目の容量維持率は88%であった。また、この試験後の電池を分解したところ、各電極と電解液担持ポリマー膜が良好

に接着していることが分かった。

【0108】〔比較例3〕セパレータを本発明の共重合体を塗布していないポリプロピレン微多孔膜（セルガード#2400）にかえて実施例9と同様にアルミラミネートフィルム非水系二次電池を作製した。

【0109】作製した電池の容量を、充電電流0.2 C、4.2 Vの定電流・定電圧充電、放電電流0.2 C、2.75 Vカットオフの定電流放電により確認したところ、645 mAhであった。また、初回充放電サイクルのクーロン効率は88%であった。

【0110】上記の電池を、充電電流0.2 C、4.2

Vの定電流・定電圧充電、放電電流0.2 C、2.75 Vカットオフの定電流放電という条件で充放電サイクル試験したところ、100サイクル目において1サイクル目の放電容量の40%しか維持していなかった。

【0111】上記の実施例10と比較例3の結果の違いは、セパレータと電極の接着性を反映していると考えられ、本発明のセパレータは電極と十分な接着性を有することが分かる。また、本発明のような接着性のよいセパレータを用いることで、熱処理・カレンダー等の工程なしに実用的なアルミラミネートフィルム外装非水系二次電池が製造可能なことが分かる。

10

フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テームコード(参考)

C 0 8 L 27/12

C 0 8 L 27/12

27/16

27/16

27/20

27/20

H 0 1 G 9/02

H 0 1 M 2/16

P

H 0 1 M 2/16

H 0 1 G 9/00

3 0 1 C